

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 666-405.8:544.636/.638

РАЗРАБОТКА ФУНКЦИОНАЛЬНОГО КОМПОЗИТНОГО  
КАТАЛИТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ Pt@C  
ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ТВЕРДОПОЛИМЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

© 2021 г. А. Г. Иванова<sup>a, \*</sup>, Н. Н. Губанова<sup>a, b</sup>, О. А. Загребельный<sup>a</sup>,  
Е. Л. Краснопеева<sup>a, c</sup>, И. Ю. Кручинина<sup>a, d</sup>, О. А. Шилова<sup>a, d, e</sup>

<sup>a</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>b</sup>НИЦ КИ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова,  
мкр. Орлова роща, 1, Гатчина, 188300 Россия

<sup>c</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, В. О. Большой пр-т, 31, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>d</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,  
ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

<sup>e</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

\*e-mail: [agp-13@inbox.ru](mailto:agp-13@inbox.ru)

Поступила в редакцию 22.12.2020 г.

После доработки 29.12.2020 г.

Принята к публикации 30.12.2020 г.

Жидкофазным методом синтеза получен и исследован каталитический композитный материал, содержащий высокопроводящую сажу Carbon black, Super P и наночастицы платины. Выявлено увеличение электроактивности наночастиц Pt в присутствии высокопроводящей сажи по сравнению с эталонным образцом – платинированной углеродной сажей E-tek, где в качестве углеродного материала используется сажа Vulcan XC-72. Показано влияние природы углеродного материала на каталитическую активность наночастиц платины. Методом циклической вольтамперометрии определено значение электрохимически активной площади поверхности разработанного каталитического материала и каталитического материала на основе катализатора Etek, которое составляет 54 и 20 м<sup>2</sup>/г соответственно.

**Ключевые слова:** катализатор, наночастицы платины, электроактивность, электрохимически активная площадь поверхности

**DOI:** 10.31857/S0044457X2105007X

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших задач электрокатализа является сокращение количества платины в каталитическом слое электродов твердополимерного топливного элемента (ТПТЭ) [1]. Другой серьезной проблемой ТПТЭ является быстрое разрушение (коррозия) катализатора на электродах (особенно на катоде) в процессе его эксплуатации [2–4].

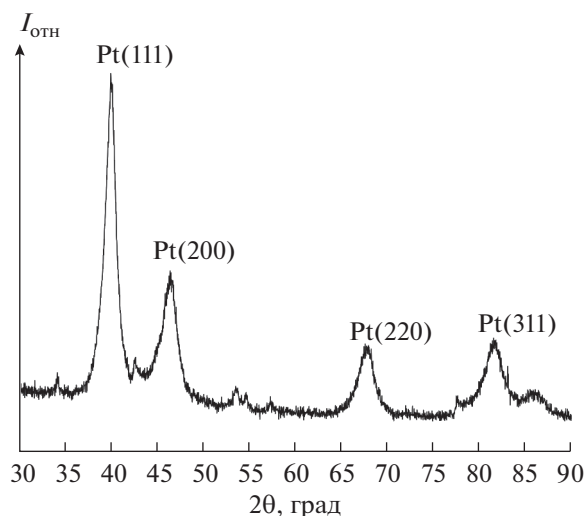
В последние десятилетия активно ведутся научные исследования высокодисперсных платиносодержащих катализаторов, проявляющих существенно более высокую каталитическую активность, чем металлическая платина, при меньших концентрациях.

Помимо этого, усиливается интерес к коррозионно-устойчивым композитным материалам – дисперсным осадкам Pt и/или Pd, осажденным на различные носители – оксиды, карбиды переход-

ных металлов (титана, церия, железа, вольфрама и т.д.) – и на проводящий углеродный материал [10–15].

Более того, ведутся исследования, направленные на частичную или полную замену платины на наночастицы других переходных металлов (Ni, Co, Ag, Cu и т.д.), их композиты и комплексы на их основе [16, 17].

Перечисленные композитные материалы, в особенности те, в состав которых входят оксиды, способствуют созданию электрохимической стабильности катализатора. Композиты на основе оксидов и карбидов переходных металлов уступают композитам на основе углеродных материалов по величине их электропроводности. Наночастицы металлов неплатиновой группы, входящие в состав композитов, в процессе работы ТПТЭ подвержены быстрому окислению. Углеродсо-



**Рис. 1.** Рентгенограмма электрода с каталитическим слоем на основе композита Pt@C-supercarbon после термообработки при температуре 130°C.

держат материалы корродируют лишь при длительной эксплуатации топливного элемента.

Коммерческий каталитический углеродсодержащий композитный материал E-teK на основе углеродной сажи и платиновой черни, используемый в ТПТЭ, является недостаточно электроактивным материалом, в особенности для реакции восстановления молекулярного кислорода, проходящей на катоде ТПТЭ. Возможный путь устранения этого недостатка – разработка новых углеродсодержащих композитных каталитических материалов, что предполагает поиск оптимального сочетания и соотношения функциональных компонентов этих материалов. Таким образом, целью настоящей работы является разработка и исследование каталитического композитного материала электрода ТПТЭ, содержащего новый катализатор Pt@C-Supercarbon, где C-Supercarbon – коммерческая высокопроводящая сажа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез каталитического композитного порошка Pt@C-supercarbon проводили путем восстановления гексахлорплатиновой кислоты ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) в присутствии C-supercarbon – высокопроводящей сажи Alfa Aesar™ Carbon black, Super P™ Conductive, 99+% (metals basic).

Для этого к свежеприготовленному водному раствору гексахлорплатиновой кислоты (х. ч., производитель Merck) добавляли сажу (C-supercarbon) в массовом соотношении Pt : сажа = 20 : 80 и восстановитель – концентрированную муравьиную кислоту в мольном соотношении Pt :  $\text{HCOOH}$  = 1 : 200. Соотношение Pt : сажа = 20 : 80 соответ-

ствует соотношению платиновой черни к проводящей саже Vulcan XC-72 в коммерческом катализаторе E-teK. Реакцию восстановления проводили при постоянном перемешивании в течение 5 сут при комнатной температуре. Затем образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре.

Для приготовления каталитических “чернил”, согласно методике [18], использовали композитный каталитический порошок Pt@C-supercarbon и ионпроводящий и одновременно связующий материал смолу Нафион®. Полученные “чернила” наносили лакокрасочным способом на углеродную подложку (углеродная бумага Toray®). Образец высушивали до постоянной массы при температуре 70 и 130°C. Аналогичным способом был приготовлен эталонный электрод с каталитическим слоем на основе коммерческого катализатора E-teK.

Электрохимические испытания проводили в трехэлектродной ячейке с помощью метода циклической вольтамперометрии, где электрод с катализатором Pt@C-supercarbon использовали как рабочий. Измерение потенциала рабочего электрода осуществляли относительно псевдоэлектрода сравнения – серебряной проволоки. В качестве вспомогательного электрода применяли платиновую пластину или платиновую сетку. Трехэлектродная ячейка была подключена к потенциостату-гальваностату Р-8S. Скорость развертки напряжения составляла 100 мВ/с. В качестве электролита использовали 1 М раствор серной кислоты.

Исследование состава каталитического материала осуществляли методом рентгенофазового анализа (D8 Advance, счетчик Vantec). Расчет размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) катализатора Pt@C-supercarbon проводили по формуле Шеррера, ошибка при определении ОКР кристалла размерами до 200 нм составляла ~20% [19].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ рентгенограммы электрода с катализатором Pt@C-supercarbon подтвердил восстановление платины и образование наночастиц  $\text{Pt}^0$  с размером областей когерентного рассеяния 7 нм (рис. 1).

Каталитическую активность электродов с катализаторами Pt@C-supercarbon и E-teK оценивали косвенно по их адсорбционной емкости с помощью метода циклической вольтамперометрии (рис. 2). Площадь циклической вольтамперограммы разработанного электрода в несколько раз больше площади циклической вольтамперограммы электрода, являющегося эталоном. Это

указывает на более высокую электроактивность и адсорбционную емкость каталитического материала, что соответствует большей каталитической активности Pt@C-supercarbon по сравнению с катализатором E-teK.

Электрохимически активная область на вольт-амперограммах определяется пиками, интенсивность которых указывает на эффективность адсорбции/десорбции атомарного водорода и кислорода на поверхности наночастиц платиновых металлов, и пропорциональна количеству генерируемой энергии. На каждом поверхностном атоме в наночастицах платины или палладия адсорбируется один атом водорода или кислорода.

В результате электрохимически активная площадь поверхности катализатора (ESA, м<sup>2</sup>/г) может быть оценена через отношение [20]:

$$ESA = Q_H / m \times 2.1, \quad (1)$$

$$ESA = Q_O / m \times 4.2, \quad (2)$$

где  $Q_H$  и  $Q_O$  – количество электричества, затраченное на электрохимическую адсорбцию и десорбцию водорода и кислорода, полученное интегрированием пиков циклической вольтамперограммы, Кл;  $m$  – загрузка катализатора на электроде, г; 2.1 и 4.2 – количество электричества, Кл, затраченное соответственно на адсорбцию атомарного водорода и атомарного кислорода на 1 м<sup>2</sup> поверхности идеально гладкого электрода.

Как видно из табл. 1, значение ESA немонотонно изменяется с увеличением массовой загрузки Pt на электроде. Это значение зависит от равномерности распределения каталитических наночастиц на углеродном материале и по поверхности электропроводящей подложки, что обусловлено их формой и размером [23], поэтому при практически равной массовой загрузке Pt на разработанном (0.68 мг) и эталонном (0.65 мг) электродах значение ESA катализатора Pt@C-supercarbon в 2.7 раз больше, чем на ESA E-teK.

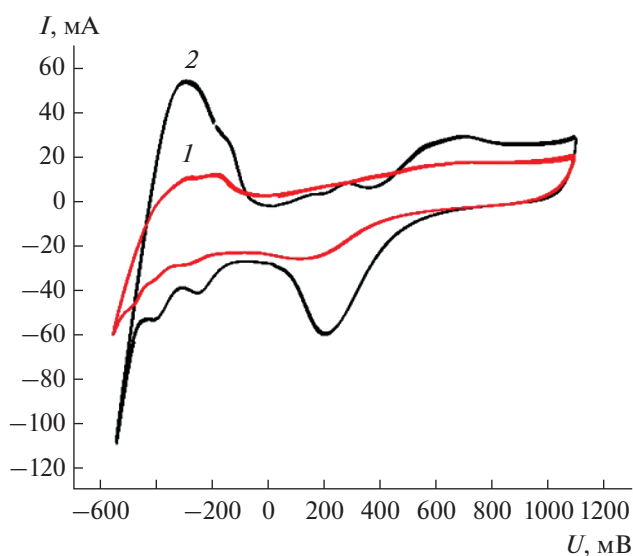


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы электродов с каталитическим слоем на основе катализаторов E-teK (1) и Pt@C-supercarbon (2), измеренные относительно псевдоэлектрода сравнения – серебряной проволоки в 1 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при скорости развертки напряжения 100 мВ/с.

ESA катализатора Pt@CNT меньше ESA катализатора Pt@C-supercarbon, несмотря на то что массовая загрузка платины для него выше. Это указывает на менее равномерное распределение платины по поверхности нанотрубок углерода в катализаторе Pt@CNT.

Интересно отметить, что преимущество сажи Vulcan XC-722 ( $S_{уд}$ , 270–290 м<sup>2</sup>/г) катализатора E-teK перед сажой C-supercarbon ( $S_{уд}$ , 62 м<sup>2</sup>/г) катализатора Pt@C-supercarbon и нанотрубками углерода ( $S_{уд}$ , 50–60 м<sup>2</sup>/г) катализатора Pt@CNT не способствовало увеличению электроактивности наночастиц Pt.

По-видимому, высокая электропроводность проводящей сажи повышает электроактивность

Таблица 1. Сравнительная таблица характеристик катализаторов

Тип катализатора	Размер частиц углеродного материала, нм	Удельная площадь поверхности углеродного материала $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Массовая загрузка Pt на единицу площади электрода, мг/см <sup>2</sup>	ESA, м <sup>2</sup> /г
Pt@C-supercarbon	27 [21]	62 [21]	0.226	54
E-teK коммерческий	50 <sup>1</sup>	270–290 <sup>2</sup>	0.216	20
Pt@CNT* [22]	–	50–60	0.5	48

\* Pt@CNT – композит, состоящий из наночастиц Pt и нанотрубок углерода.

Примечание. ESA оценивали по количеству электричества, затраченному на электрохимическую адсорбцию и десорбцию атомарного водорода (1).

<sup>1</sup>URL: <http://www.epsilonpigments.com/inorganic-pigment/carbon-black/Super-Conductive-Carbon-Black.htm/> сайт фирмы “Epsilon1”, 2020 (дата обращения: 6.12.2020).

<sup>2</sup>URL: <https://www.fuelcellstore.com/vulcan-xc-72r/> сайт фирмы “Fuelcellstore”, 2020 (дата обращения: 5.12.2020).

и, соответственно, каталитическую активность наночастиц Pt.

В дальнейшем планируется исследовать циклируемость и электропроводность разработанного каталитического материала, сравнить с полученными биметаллическими катализаторами, не содержащими платину, а также испытать их в составе мембранно-электродного блока ТПТЭ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе получен и исследован каталитический композитный материал для электродов твердополимерного топливного элемента, содержащий высокопроводящую сажу C-supercarbon и наночастицы платины и обладающий высокой электрохимической активностью. На основании анализа литературных и полученных нами экспериментальных данных выявлено, что электрохимическая и каталитическая активность наночастиц платины прежде всего зависит от природы углеродсодержащего материала, морфологии его поверхности и электрофизических свойств. Разработанный каталитический композитный материал пригоден для использования в составе мембранно-электродного блока водородно-воздушного твердополимерного топливного элемента, а также в качестве каталитического материала катода микробиологического топливного элемента.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН в области фундаментальных научных исследований и частично при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № А-20-03-00938).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U. // Fuel Cells. 2001. V. 1. № 1. P. 5. [https://doi.org/10.1002/1615-6854\(2001et 05\)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1615-6854(2001et 05)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G)
2. Yu K., Groom D.J., Wang X. et al. // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 19. P. 5540. <https://doi.org/10.1021/cm501867c>
3. Rabis A., Rodriguez P., Schmidt T. // J. ACS Catal. 2012. V. 2. P. 864. <https://doi.org/10.1021/cs3000864>
4. Witte K.J., Bongard H.J., Topalov A.A. et al. // J. Nanotechnol. 2014. V. 5. P. 44. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.5>
5. Ganesan A., Narayanasamy M. // Materials for Renewable and Sustainable Energy. 2019. V. 8. № 18. P. 2. <https://doi.org/10.1007/s40243-019-0156-x>
6. Shilova O.A., Gubanova N.N., Matveev V.A. et al. // Glass Phys. Chem. 2016. V. 42. № 1. P. 78. <https://doi.org/10.1134/s1087659616010168>
7. Shilova O.A., Gubanova N.N., Ivanova A.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 645. <https://doi.org/10.1134/S0036023617050230>
8. Mayorova N.A., Zhigalina O.M., Zhigalina V.G., Khazova O.A. // Russ. J. Electrochem. 2014. V. 50. № 3. P. 223. <https://doi.org/10.1134/S1023193514030082>
9. Stolarov I.P., Cherkashina N.V., Yakushev I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 507. <https://doi.org/10.1134/S003602362004021X>
10. Ren X., Lv Q., Liu L. et al. // Sustainable Energy Fuels. 2020. V. 4. P. 15. <https://doi.org/10.1039/c9se00460b>
11. Zhanga Z., Liua J., Gua J. et al. // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. P. 2535. <https://doi.org/10.1039/C3EE43886D>
12. Brandão L., Pässeira C., Gattia D.M., Mendes A.J. // Mater. Sci. 2011. V. 46. P. 7198. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4638-6>
13. Shrestha S., Mustain W.E. // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. P. B1665. <https://doi.org/110.1149/1.3489412>
14. Borisov R.V., Belousov O.V., Zhizhaev A.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 5. P. 1623. <https://doi.org/10.1134/S0036023620100034>
15. Shishmakov A.B., Mikushina Y.V., Koryakova O.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 864. <https://doi.org/10.1134/S0036023619070155>
16. Rajapakse R.M.G., Senarathna K.G.C., Kondo A. et al. // Adv. Automob. Eng. 2015. V. 4. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.4172/2167-7670.1000121>
17. Khrizanforova V.V., Budnikova Y.G., Strelnik I.D. et al. // RUCB. 2013. T. 62. № 4. C. 1003. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0131-0>
18. Litster S., McLean G. // J. Power Sources. 2004. V. 130. P. 61. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.055>
19. Яценко Д.А., Цыбуля С.В. // Вестн. НГУ, сер. физ. 2008. Т. 3. № 4. С. 47. [Yatsenko D.A., Tsybulya S.V. // Bull. Nsu. Ser. Phys. 2008. V. 3. № 4. P. 47.]
20. Trasatti S., Petrii O.A. // Pure Appl. Chem. 1991. V. 63. P. 711. <https://doi.org/10.1351/pac199163050711>
21. Xu Z., Zhang H., Zhong H. et al. // Appl. Catal. B: Environ. 2012. V. 111. P. 264. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.007>
22. Bharti A., Cheruvally G., Muliyankeezhu S. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 16. P. 11622. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.109>
23. Dicks A.L. // J. Power Sources. 2006. V. 156. P. 128. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02753-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02753-5)